

PCT/JP2004/011156

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 6 5 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 6 5 0 7]

出 願 人 J S R 株式会社
Applicant(s):

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

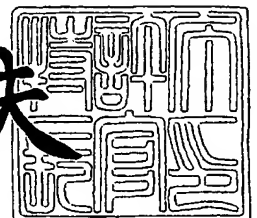
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 5 3 0 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 10578
【提出日】 平成15年 8月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F232/08
C08F 4/00
C08F 8/12

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内
【氏名】 大嶋 昇

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内
【氏名】 海津 充孝

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内
【氏名】 今村 孝

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 J S R株式会社

【代理人】
【識別番号】 100085224
【弁理士】
【氏名又は名称】 白井 重隆
【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009564
【納付金額】 21,000円

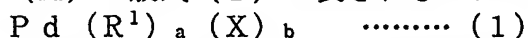
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

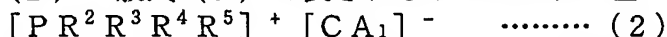
下記化合物 (A)、(B) および (C) を用いて環状オレフィン系単量体を重合することを特徴とする環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

(A) 一般式 (1) で表されるパラジウム化合物



[一般式 (1) において、 R^1 は炭素数 1～20 有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸、モノまたはジリン酸エステル、有機亜リン酸および β -ジケトンから選ばれたアニオン、 X はハロゲン原子を示す。 a は 1 または 2 の整数、 b は 0 または 1 の整数を示す。ただし、 $a+b=2$ である。]

(B) 一般式 (2) で表されるホスホニウム塩

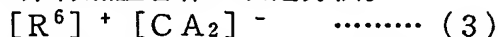


[一般式 (2) において、 P はリン原子、 R^2 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $R^3 \sim R^5$ はそれぞれ独立に炭素数 1～20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[CA_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、 B 、 P または Sb から選ばれた原子と F 原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

(C) 有機アルミニウム化合物

【請求項 2】

(D) 一般式 (3) で表されるイオン性化合物をさらに用いる請求項 1 記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。



[一般式 (3) において、 $[R^6]^+$ は炭素数 1～20 のカルベニウム、アンモニウム、ピリジニウムなどから選ばれたカチオン、 $[CA_2]^-$ は F 原子を含むカルボン酸アニオン、 F 原子を含むスルホン酸アニオン、もしくは、 $A1$ 、 B 、 P または Sb から選ばれた原子と F 原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

【請求項 3】

環状オレフィン系単量体の一部として、水素原子または炭素数が 1～15 の炭化水素置換基のみを有するビシクロ、トリシクロもしくはテトラシクロの環状オレフィン系化合物から選ばれた少なくとも 1 種の環状オレフィン系化合物を、全単量体中 50 モル%以上の割合で用いる請求項 1 または 2 に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 4】

環状オレフィン系単量体の一部として、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基から選ばれた少なくとも 1 種の極性置換基を有する環状オレフィン系化合物を、全単量体中 0.1～30 モル%の割合で用いる請求項 1～3 記載いずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】環状オレフィン系付加重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は環状オレフィン系付加重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環状オレフィン系付加重合体は、Ni、Pd、Ti、Zr、Crなどの遷移金属化合物を用いた触媒を用いて環状オレフィン系単量体を付加重合することにより得られてきた（例えば、非特許文献1参照）。

【非特許文献1】Christoph Janiak, Paul G. Lassahn, Macromol. Rapid Commun. 22, p 479 (2001)

【0003】

また、側鎖に極性置換基を有す環状オレフィン系化合物と非極性の環状オレフィン系化合物の付加共重合体は、優れた耐熱性、透明性以外に接着・密着性の向上や、寸法安定性、耐薬品性向上のために架橋化できる共重合体として有用であり、これら共重合体を得る重合触媒として、後周期遷移金属のNi、Pdの単一錯体やNi、Pd化合物を含む多成分系触媒が主として用いられてきた（下記非特許文献、特許文献参照）。

【非特許文献2】R. G. Schultz, Polym. Lett. VOL. 4, p 541, (1966)

【特許文献1】米国特許第3, 330, 815号明細書

【非特許文献3】Stefan Breunig, Wilhelm Risse, Makromol. Chem. 193, 2915 (1992)

【非特許文献4】Adam L. Safir, Bruce M. Novak Macromolecules, 1995, 28, 5396

【非特許文献5】Joice P. Mathew et al. Macromolecules 1996, 29, 2755

【非特許文献6】Annette Reinmuth et al. Macromol. Rapid Commun. 17, 173 (1996)

【非特許文献7】B. S. Heinz, Acta Polymer 48, 385 (1997)

【非特許文献8】B. S. Heinz et al. Macromol. Rapid Commun. 19, 251 (1998)

【非特許文献9】Nicole R. Grove et al. J. Polym. Sci. Part B, 37, 3003 (1999)

【非特許文献10】April D. Hennis et al. Organometallics 2001, 20, 2802

【非特許文献11】Seung UK Son et al. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 41, 76 (2003)、

【0004】

これら触媒の中では、煩雑な触媒合成工程を省くため、工業的には単一触媒よりも多成分系のPd触媒が用いられる場合が多い。

また、重合活性の優れた触媒として、Pdカチオンの配位子としてホスフィン化合物やアミン化合物を中性ドナーとして用い、弱いカウンターアニオン配位子として超強酸アニオンが知られている（下記特許文献、非特許文献参照）。

【特許文献2】特開平5-262821号公報

【特許文献3】国際公開第00/20472号パンフレット

【特許文献4】米国特許第6, 455, 650号明細書

【特許文献5】特開平10-130323号公報

【非特許文献12】Macromolecules 35, p 8969-8977 (2002)

【0005】

これら先行技術の多成分系の触媒は、次のいずれかの成分を調製することにより得られている。

<触媒系I>

- 1) Pd化合物
- 2) 中性のホスフィンまたはアミン化合物
- 3) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物
- 4) 有機アルミニウム化合物

<触媒系II>

- 1) 中性のホスフィンやアミン化合物を配位子とするPd化合物
- 2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物
- 3) 有機アルミニウム化合物

<触媒系III>

- 1) アルキル、アリール、 σ 、 π アリルなどPd-C結合を形成する中性ドナーを配位子とするPd化合物
- 2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物

【0006】

これら触媒は、いずれも、中性ドナーのホスフィンまたはアミン化合物が含まれている。

しかしながら、このような中性ドナーなどに代えて、イオン性のホスフォニウム塩を触媒の構成成分とする触媒は知られていなかった。

また、従来技術の中性ドナー触媒系を用いて、例えば、加水分解性シリル基を有する5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンと側鎖に置換基のないビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン（ノルボルネン）との重合を炭化水素溶媒中で行くと、組成分布のある重合体が生成しやすく、重合中に析出したり、得られた重合体が白濁したりすることがあった。これは、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンの反応性がビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンの反応性よりも高いため、重合初期により多くの5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンが反応して重合体中に取り込まれ、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン由来の構造単位の割合が高い部分を有する重合体が生成する。すなわち、重合体の構造単位に関して組成分布が生じるため、重合溶媒や重合反応後半で生成する重合体との溶解性もしくは相容性が低下するためと考えられている。

また、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン由来の構造単位に関して組成分布が生じると、加水分解性シリル基を利用して架橋させて架橋体としたとき、架橋体中の架橋網目が不均一となり、寸法安定性が劣るものとなることがある。

このため、係る組成分布が実質的に生じない重合方法として、重合系に一方の単量体を連続添加または逐次添加による方法が考えられるが、共重合する単量体の反応性比が大きく異なると係る制御も困難となると考えられる。

【0007】

上記のような組成分布が生じても重合中に析出することを防ぐ方法としては、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンと側鎖置換基の炭素数が3以上のアルキル基を有する環状オレフィン系化合物とを共重合する方法もあるが、係る場合、フィルム、シートなどにした場合に、柔軟性はあるが線膨張係数が大きくなり、寸法安定性の点で問題が生じることがある。また、係る場合、組成分布がより大きくなることもあり、得られた重合体の透明性や架橋体としたときの架橋網目の均一性に問題が生じやすくなることがある。

なお、エステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物とビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンとの重合反応では、前述の加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物の場合と異なり、エステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物の反応性がビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンの反応性よりも低いため、重合初期にはエステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物由来の

構造単位の割合が低い重合体が生成するが、係る重合において組成分布が生じることについては加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物の場合と同様であり、同様の問題が生じることがある。

このため、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基など極性の置換基を有する環状オレフィン系化合物と非極性の環状オレフィン系化合物との重合反応において、上記のような組成分布が実質的に生成せず、したがって、炭化水素溶媒を使用した重合中に析出したり得られた重合体が白濁したりすることのない触媒系が求められている。

さらに、Pd触媒は高価であること、Pd触媒が重合体中に多く残存すると着色したり透明性に問題が生じたりするため、少ない触媒量で重合が可能な重合活性の高い触媒が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

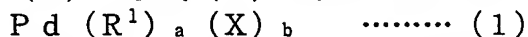
本発明は、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基から選ばれた少なくとも1種の極性置換基を有する環状オレフィン系化合物と水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1～2の炭化水素置換基のみを有するビシクロ、トリシクロもしくはテトラシクロの環状オレフィン系化合物から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィン系化合物とを含む単量体組成物を重合した場合に、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基から選ばれた少なくとも1種の極性置換基を有する環状オレフィン系化合物に由来する構造単位に関して、実質的に組成分布を生じない、高重合活性の触媒を用いた環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

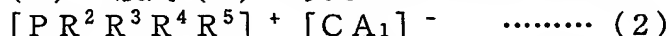
本発明者は、上記の問題点を解決するべく、鋭意検討した結果、下記化合物(A)、(B)および(C)を用いることにより、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基から選ばれた少なくとも1種の極性置換基を有する環状オレフィン系化合物に由来する構造単位に関して、実質的に組成分布を有さない環状オレフィン系付加重合体が得られることを見出して本発明の完成に至った。

(A) 一般式(1)で表されるパラジウム化合物



[一般式(1)において、 R^1 は炭素数1～20有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸、モノまたはジリン酸エステル、有機亜リン酸およびβ-ジケトンから選ばれたアニオン、Xはハロゲン原子を示す。aは1または2の整数、bは0または1の整数を示す。ただし、 $a+b=2$ である。]

(B) 一般式(2)で表されるホスホニウム塩



[一般式(2)において、Pはホスフィン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $\text{R}^3\sim\text{R}^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[\text{CA}_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

(C) 有機アルミニウム化合物

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法によれば、実質的に組成分布を有しない環状オレフィン系付加重合体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

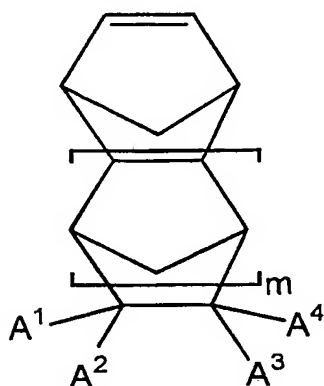
以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において環状オレフィン系単量体として用いることができる環状オレフィン系化

合物（以下、「特定単量体（１）」という。）としては、下記一般式（４）で表されるものを挙げることができる。

【0012】

【化１】



・ ・ ・ 式（４）

【0013】

〔一般式（４）において、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１５のアルキル基、アルケニル基またはアリール基、炭素数５～８のシクロアルキル基、もしくは、 A^1 と A^2 または A^3 と A^4 とで形成される炭素数１～１５のアルキリデン基、 A^1 と A^4 または A^2 と A^3 とで形成される炭素数５～８の脂環基であり、 m は０～２の整数である。〕

【0014】

特定単量体（１）の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－メチル－ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－プロピルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ブチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－（１’－ブテニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ペンチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ヘキシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ヘプチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－オクチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－デシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ドデシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－シクロヘキシル－ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－ビニルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－アリルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－フェニルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５，６－ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－メチル－６－エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－フロロ－ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 ５－クロロ－ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター２－エン、
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー８－エン、
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー３，８－ジエン、
 トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー９－エン、
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー４－エン、

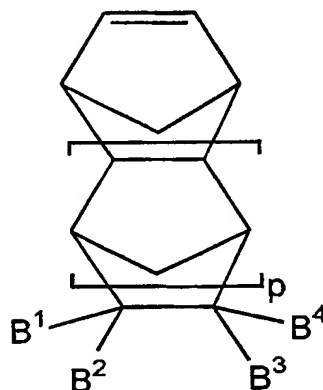
9-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 などの化合物が挙げられ、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0015】

さらに、本発明においては、下記一般式 (5) で表される特定の極性基を有する環状オレフィン系化合物 (以下、「特定単量体 (2)」という。) も、環状オレフィン系単量体として用いることができる。

【0016】

【化2】



・ ・ ・ ・ 式 (5)

【0017】

[一般式 (5) において、B¹~B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~15のアルキル基またはアリール基、炭素数5~8のシクロアルキル基、もしくは、加水分解性シリル基、エステル基、オキセタニル基であり、B¹~B⁴の少なくとも一つは加水分解性シリル基、エステル基およびオキセタニル基から選ばれた基である。また、pは0~2の整数である。]

【0018】

特定単量体 (2) の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

5-トリメトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジメトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-[1'-フェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 9-トリメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-トリエトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-エチルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-シクロヘキシルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、

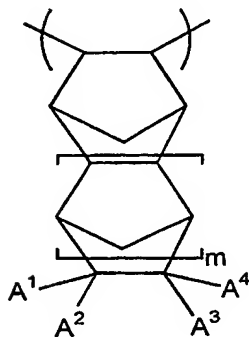
9-フェニルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-[1'-フェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-ジメチルメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-トリクロロシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-ジクロロメチルシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-クロロジメチルシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-クロロジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-ジクロロメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-クロロメチルメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン-5-カルボン酸メチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン-5-カルボン酸 t-ブチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン-5, 6-カルボン酸ジメチル、
 9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-メチル, 9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 2-[(3-オキセタニル)メトキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン、
 スピロ-オキセタン-5, 3'-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2-カルボン酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチル、
 などの化合物が挙げられ、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0019】

上記特定単量体 (1) を本発明の方法で重合することにより、さらに必要に応じてオレフィン性不飽和結合を水素化することにより、下記一般式 (6) で表される構造単位 (a) が形成される。

【0020】

【化3】



・ ・ ・ ・ 式 (6)

【0021】

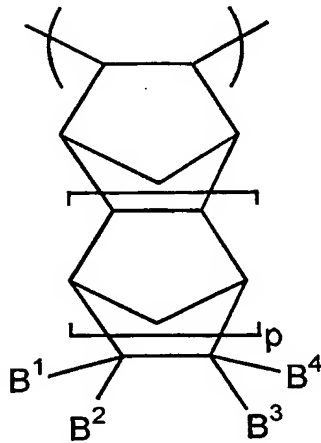
〔一般式 (6) において、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、アルケニル基またはアリール基、炭素数 5 ～ 8 のシクロアルキル基、もしくは、 A^1 と A^4 または A^2 と A^3 とで形成される炭素数 5 ～ 8 の脂環基であり、 m は 0 ～ 2 の整数である。〕

【0022】

また、上記特定単量体 (2) を本発明の方法で重合することにより、下記一般式 (7) で表される構造単位 (b) が形成される。

【0023】

【化 4】



・ ・ ・ ・ 式 (7)

【0024】

〔一般式 (7) において、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基またはアリール基、炭素数 5 ～ 8 のシクロアルキル基、もしくは、加水分解性シリル基、エステル基、オキセタニル基であり、 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも一つは加水分解性シリル基、エステル基およびオキセタン基から選ばれた基である。また、 p は 0 ～ 2 の整数である。〕

【0025】

本発明においては、特定単量体 (1) および特定単量体 (2) の使用量について特に限定されるものではなく、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜選択すればよいが、通常、特定単量体 (1) の使用割合は、全単量体に対して 50 モル% 以上である。また、特定単量体 (2) の使用割合は、通常、全単量体に対して 0.1 ～ 30 モル% の範囲である。

なお、本発明においては、特定単量体 (1) と特定単量体 (2) とを組み合わせる用いることが好ましく、係る場合には、特定単量体 (1) と特定単量体 (2) との合計が全単量体に対して 80 モル% 以上となるようにし、それぞれの割合〔(1) / (2)〕を、モル換算で、70 ～ 99.8 / 30 ～ 0.2、好ましくは 80 ～ 97 / 20 ～ 3、さらに好ましくは 85 ～ 95 / 15 ～ 5 とする。係る割合で用いることにより、得られる重合体の他素材との接着・密着性を高めたり、吸水 (湿) 変形を実質的に抑制できるようになったりするほか、特定単量体 (2) に由来する特定の極性基を利用した架橋形成が容易になり得られる架橋体の線膨張係数が極めて低いものとなる。すなわち、特定単量体 (2) がこの範囲より少ないと、得られる重合体の接着・密着性や架橋性に問題が生じることがあり、一方、多い場合には、吸水 (湿) 性が高くなり吸水 (湿) 変形が問題となることがある。

【0026】

また、特定単量体 (1) として炭素数 3 ～ 15 のアルキル基またはアルケニル基を有する上記一般式 (4) で表される化合物を用いると、得られた重合体もしくは係る重合体のオレフィン性不飽和結合を水素添加した水添体を架橋して得られる架橋体の線膨張係数が大きくなる傾向があり、熱変形に対する要求が厳しい用途においては問題となることがある。特定単量体 (2) についても同様に、炭素数 3 ～ 15 のアルキル基を有する上記一般

式(5)で表される化合物を用いると、得られた重合体を架橋して得られる架橋体の線膨張係数が大きくなる傾向があり、熱変形に対する要求が厳しい用途においては問題となることがある。

【0027】

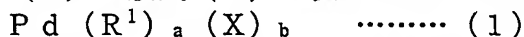
本発明においては、さらに、上記特定単量体(1)または(2)と共重合可能な単量体(以下、「共重合性単量体」という。)を併用することができる。係る単量体の具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの環状オレフィン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状ジオレフィン、あるいはこれらのアルキル置換誘導体などが挙げられる。これら共重合性単量体の使用量としては、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜選択すればよいが、全単量体に対して、通常、0～50モル%、好ましくは0～20モル%である。

また、環状ジオレフィンを用いた場合には、得られた重合体の熱や光による着色を防止するために、重合後残存するオレフィン性不飽和結合を水素添加することが好ましい。なお、水素添加率は高いほど好ましく、通常、90%以上である。

【0028】

本発明においては、下記化合物(A)、(B)および(C)を用いることが必須であり、重要な技術的要素である。すなわち、下記化合物(A)、(B)および(C)は、環状オレフィン系単量体の重合触媒を形成しているものと考えられる。

(A) 一般式(1)で表されるパラジウム化合物



[一般式(1)において、 R^1 は炭素数1～20有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸、モノまたはジリン酸エステル、有機亜リン酸および β -ジケトンから選ばれたアニオン、Xはハロゲン原子を示す。aは1または2の整数、bは0または1の整数を示す。ただし、 $a+b=2$ である。]

(B) 一般式(2)で表されるホスホニウム塩



[一般式(2)において、Pはホスフィン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[\text{CA}_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、B、PまたはS bから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

(C) 有機アルミニウム化合物

【0029】

<パラジウム化合物>

本発明において使用される上記一般式(1)で表されるパラジウム化合物の具体例としては、例えば、酢酸パラジウム、2-エチルヘキサン酸パラジウム、モノクロロ、2-エチルヘキサン酸パラジウム、ナフテン酸パラジウム、オレイン酸パラジウム、ドデカン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウム、ジブチル亜リン酸パラジウム、ジブチルリン酸パラジウム、ジオクチルリン酸パラジウム、リン酸ジブチルエステルのパラジウム塩、リン酸ジオクチルエステルのパラジウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸パラジウム、p-トルエンスルホン酸パラジウム、パラジウムビス(アセチルアセトナート)、パラジウムビス(エチルアセトアセテート)、などのII価のパラジウム化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0030】

<ホスフォニウム塩>

本発明において使用される上記一般式(2)で表されるホスフォニウム塩の具体例としては、例えば、テトラフェニルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリシクロヘキシルホスホニウム

オクタノエート、トリシクロヘキシルホスホニウムアセテート、トリシクロヘキシルホスホニウムトリフロロメタンスルフォナート、トリシクロヘキシルホスホニウムp-トルエンスルフォナート、トリシクロヘキシルホスホニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリシクロヘキシルホスホニウムヘキサフルオロアンチモナート、トリシクロヘキシルホスホニウムドデシルベンゼンスルフォナート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフォナート、トリス(3-メチルフェニル)ホスフォニウムテトラキス(3, 5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリオクチルホスホニウムテトラキス(3, 5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリオクチルホスホニウムp-トルエンスルフォナートなど酸とホスフィン化合物と反応して得られるホスホニウム塩が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

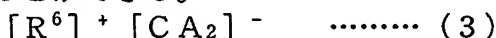
【0031】

<有機アルミニウム化合物>

本発明において使用される有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0032】

本発明においては、さらに、(D) 下記一般式(3)で表されるイオン性化合物を用いることができる。



[一般式(3)において、 $[R^6]^+$ は炭素数1~20のカルベニウム、アンモニウム、ピリジニウムなどから選ばれたカチオン、 $[CA_2]^-$ はF原子を含むカルボン酸アニオン、F原子を含むスルホン酸アニオン、もしくは、A1、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

これらのなかでも、特に、 $[CA_2]^-$ がA1またはBから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンである、イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物が好ましい。

【0033】

<イオン性ホウ素化合物>

本発明において使用されるイオン性ホウ素化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0034】

<イオン性アルミニウム化合物>

本発明において使用されるイオン性アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)アル

ミナート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルアルミナートなど挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0035】

(A) パラジウム化合物は、単量体1モルに対して、0.001~0.05ミリモルの範囲で、好ましくは0.005~0.01ミリモルの範囲で用いられる。

(B) ホスフォニウム塩は、(A) パラジウム化合物のPd 1グラム原子当たり、2~20モルの範囲で、好ましくは0.5~5モルの範囲で用いられる。

(C) 有機アルミニウム化合物は、(A) パラジウム化合物のPd 1グラム原子当たり、0.5~200モルの範囲で、好ましくは2~20モルで用いられる。

(D) イオン性化合物(イオン性ホウ素化合物、またはイオン性アルミニウム化合物)は、必須の成分ではないが、重合活性の向上に効果があり、(A) パラジウム化合物のPd 1グラム原子当たり、0.5~10モルの範囲で添加することができる。

【0036】

さらに、本発明においては、(E) 特定のオレフィン化合物を併用することにより、重合活性が向上することが期待できる。係る特定のオレフィン化合物の具体例としては、例えば、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニルおよびアクリル酸エステルなどを挙げることができ、これらの中でもエチレンが好ましい。

これらの(E) 特定のオレフィン化合物は、パラジウム化合物のPd 1グラム原子当たり、1~10,000モルの範囲で用いられる。

【0037】

これら(A)~(E)成分は、予め混合した後単量体組成物に添加してもよく、単量体組成物に各成分をそれぞれ独立して直接添加してもよい。

【0038】

本発明において、用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などであるが、非ハロゲン系溶媒を用いることが環境対策上好ましい。

なお、本発明においては、これら溶媒を2種以上使用した混合溶媒も用いることができる。

また、重合温度は、通常、-20~120℃の範囲とされ、経時的に温度を変えることも可能である。

【0039】

本発明においては、単量体を一括して仕込む方式や逐次添加する方式など採ることができるが、2種以上の単量体を用いて共重合する場合には、共重合体のランダム性を向上させるために単量体の一方を逐次添加する方式の方が好ましいことがある。また、重合方式としては、バッチ重合方式、あるいは、槽型反応器、塔型反応器もしくはチューブ型反応器などによる連続重合方式いずれも採用することができる。

【0040】

本発明においては、側鎖置換基にオレフィン性不飽和結合を有する特定単量体(1)を用いた場合など、得られた重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合、熱や光による着色やゲル化等劣化の原因となるので、係るオレフィン性不飽和結合を水素添加することが好ましい。水素添加率は高い程好ましいが、通常、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。

【0041】

水素化方法は特に限定されず、通常のオレフィン性不飽和結合を水素化する方法が適用される。一般的には、水素化触媒の存在下で不活性溶媒中、水素ガス圧0.5~15MPa、反応温度0~200℃で水素化が行われる。なお、芳香環が重合体中に存在する場合、係る芳香環は光学特性や耐熱性に寄与する場合もあるため、必ずしも水素化される必

要はない。

水素化反応に用いることができる不活性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンなどの炭素数 5～14 の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロデカン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数 5～14 の脂環族炭化水素が挙げられるが、芳香環を水素化しない条件で水素化する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭素数 6～14 の芳香族炭化水素も使用することができる。

水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウムなどのVIII族の金属またはその化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、珪藻土などの多孔性担体に担持した固体触媒、あるいは、コバルト、ニッケル、パラジウムなどのIV族～VIII族の有機カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物と有機アルミニウムまたは有機リチウムの組み合わせやルテニウム、ロジウム、イリジウムなどの錯体などの均一触媒が用いられる。

【0042】

本発明においては、得られた重合体もしくはその水素添加物の溶液を、乳酸、グリコール酸、 β -メチルー β -オキシプロピオン酸、 γ -オキシ酪酸などのオキシカルボン酸の水溶液を用いて処理するか、珪藻土、シリカ、アルミナ、活性炭などの吸着剤を用いて処理することにより脱触媒が行われる。

さらに、脱触媒された溶液から、直接、溶媒を蒸発除去したり、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やアセトン、メチルエチルケトンなどのケトンを用いて凝固し、次いで乾燥したりすることにより、目的とする環状オレフィン系付加重合体が得られる。

【0043】

本発明の環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度 (T_g) は、重合に用いる単量体の種類や量により決定され、重合体が使用される用途に応じて適宜選択すればよいが、通常、150～450℃、好ましくは180～400℃、さらに好ましくは200～380℃である。該重合体のガラス転移温度が150℃未満の場合は耐熱性に問題が生じることがあり、一方、450℃を超えると重合体が剛直になり靱性が低下して割れやすくなることがある。

なお、本発明において、環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度は、動的粘弾性で測定される $\tan \delta$ の温度分散のピーク温度で求められる。(貯蔵弾性率: E' 、損失弾性率: E'' 、 $\tan \delta = E'' / E'$)

【0044】

本発明において、環状オレフィン系付加重合体の分子量は、 α -ジクロロベンゼンを溶媒とし、120℃、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー法で測定され、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) が10,000～300,000、重量平均分子量 (M_w) が30,000～500,000、好ましくは数平均分子量 (M_n) が30,000～200,000、重量平均分子量 (M_w) が50,000～300,000である。

数平均分子量 (M_n) が10,000未満、重量平均分子量 (M_w) が30,000未満では、フィルムまたはシートとした際、割れやすいものとなる。一方、数平均分子量 (M_n) が300,000、重量平均分子量 (M_w) が500,000を超えると、キャスト法(溶液流延法)でフィルムまたはシートを作製する際に重合体の溶液粘度が高くなりすぎて、取り扱いが困難となる。

【0045】

本発明において、少なくとも一部の構造単位 (b) として、加水分解性シリル基またはオキシタン基を有する環状オレフィン系付加重合体は、熱または光的作用にて酸を発生する化合物(酸発生剤)を配合し、光照射もしくは加熱処理することで架橋された環状オレフィン系付加重合体とすることができる。

【0046】

<酸発生剤>

本発明において酸発生剤として用いることができる化合物としては、下記 a)、b)、c) および d) の群から選ばれた化合物であり、本発明の環状オレフィン系付加重合体 100 重量部当たり、0.0001~5 重量部の範囲で用いることにより、本発明の環状オレフィン系付加重合体を架橋体とすることができる。

以下に、これらの化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0047】

a) スズ、アルミニウム、亜鉛、チタニウム、アンチモンなどの金属酸化物、アルコキサイド化合物、フェノキサイド化合物、 β -ジケトン化合物、アルキル化合物、ハロゲン化合物、有機酸塩化合物

b) 対アニオンが BF_4 、 PF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ などから選ばれた芳香族スルフォニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスフォニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩、メタロセンの鉄塩などの、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

c) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステル、有機スルホン酸のシクロアルカンエステル、有機スルホン酸のシクロアルケンエステルなどの、水または水蒸気の存在下、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

d) g線、h線、i線などの紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの光線照射によりブレステッド酸、あるいはルイス酸を生成するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフォニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などのオニウム塩、ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物などのハロゲン化有機化合物、その他、キノンジアド化合物、 α 、 α -ビス(スルフォニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルフォニルジアゾメタン化合物、スルフォニル化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物。

【0048】

これらの化合物のうち、本発明の重合体に配合して組成物とした時の保存安定性が優れ、また、相溶性にも優れるため、c)の化合物が好ましく用いられる。

なお、これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0049】

本発明の重合体もしくは重合体を含む組成物を成形する方法については特に限定されるものではないが、熱履歴による重合体の劣化を抑制できる点で、本発明の重合体もしくは重合体を含む組成物を溶媒に溶解もしくは分散させて支持体に塗工し、しかる後、溶媒を乾燥させる溶液キャスト法(流延法)が好ましい。

係る溶液キャスト法により、フィルム、シートまたは薄膜にする具体的な方法としては、所定の濃度に調製し、必要に応じて濾過、脱泡処理した重合体を含む溶液を、ロール上を流れる離型板上に流した後、流延用ロールに接する平滑用ロールとの間を通して厚みを整えるとともに表面を平滑化し、溶媒を蒸発し、離型板を取り去ったのち、さらに乾燥機を通す方法が挙げられる。残留溶媒に対する要求が厳しい場合には、乾燥機による1次乾燥の他に塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなど低沸点のハロゲン溶媒に浸漬するか、その蒸気雰囲気下に曝露する、もしくは、水蒸気と接触させた後、さらに80~220℃に加熱する2次乾燥を実施することが有効である。

また、フィルム、シートまたは薄膜の架橋は、酸発生剤を含む重合体溶液もしくは分散体を上記のように溶液キャストした後、乾燥する工程の前、途中または乾燥後の工程で外部からの加熱または光照射により行われる。

上記方法により得られるフィルム、シートまたは薄膜中の残留溶媒含量は、5,000 ppm以下、好ましくは2,000 ppm以下、さらに好ましくは1,000 ppm以下

である。その残留溶媒含量が5,000ppmを超えると、フィルム、シートまたは薄膜上に蒸着やスパッタなどの減圧系で表面処理を行う場合に、大量の揮発分が発生して設備の汚染、減圧度の低下などを招くことがあるほか、フィルム、シートまたは薄膜の線膨張係数が大きくなり、寸法安定性が劣るものとなることがある。

【0050】

なお、本発明の環状オレフィン系付加重合体は、上記のように溶液キャスト法により成形加工されることが好ましいが、重合体のガラス転移温度が250℃以下であれば、射出成形や溶融押出成形、ブロー成形などの溶融成形加工も適用できる。また、重合体のガラス転移温度が250℃を超えても、可塑剤などを配合したり、溶媒で該重合体を膨潤させたりすることにより、溶融押出成形もしくはブロー成形を適用して、シート、フィルムまたは薄膜に成形することができる。

【0051】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の耐酸化劣化性や耐着色劣化性をさらに向上させるために、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤から選ばれた化合物を、重合体100重量部当たり、0.001～5重量部を配合することができる。

また、本発明の環状オレフィン系付加重合体は、加工性の改良や靱性などの機械的特性の改良などのために、他の環状オレフィン系付加重合体、水素化された環状オレフィン系開環重合体、 α -オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の α -オレフィン重合体さらにゴム状のエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィン系共重合体、水素化されたブタジエン系重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化されたイソプレン系重合体などを0.1～90重量%の割合で配合することができる。

【実施例】

【0052】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、分子量、全光線透過率、ガラス転移温度、引っ張り強度・伸び、共重合反応におけるランダム性の評価は下記の方法で測定した。

【0053】

(1) 分子量

ウォーターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、 o -ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) 全光線透過率

ASTM-D1003に準拠し、厚さが約150 μ mのフィルムにして、全光線透過率を測定した。

(3) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される $\tan \delta$ (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $\tan \delta = E''/E'$) の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定はレオバイブロンDDV-01FP (オリエンテック製) を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μ mのものをを用いて $\tan \delta$ のピーク温度を測定した。

【0054】

(4) 線膨張係数

TMA (Thermal Mechanical Analysis) SS6100 (セイコーインスツルメント社製) を用い、試験形状として、膜厚約150 μ m、縦10mm、横10mmにしたフィルム片を直立、固定し、プローブにより、1g重の荷重をかけ、フィルムの熱履歴を除去するため、室温から200℃まで5℃/min. で一旦昇温した後、再度、室温から5℃/min. で昇温し、50℃～150℃間のフィルム片の伸びの傾きから線膨張率を求めた。

(5) 引っ張り強度・伸び (脆さ・割れの代替測定)

JIS K7113に準じて、試験片を引っ張り速度3mm/minで測定した。

(6) 残留溶媒量

200℃の熱風オープン中に試料を3時間入れ、前後の重量変化より残留溶媒量を測定した。

【0055】

(7) 共重合反応における重合体中の組成解析

「特定の単量体(1)」と「特定の単量体(2)」の共重合反応にて、単量体の重合体への転化率が20%以下の範囲でイソプロピルアルコールで重合を停止し、生成重合体のアルコキシシリル基、エステル基およびオキセタン基を270MHzの¹H-NMR(溶媒: C₆D₆)装置で測定して、生成共重合体中の含量を求めた。

メトキシ基は3.5ppmの吸収(SiOCH₃のCH₃)、エトキシ基は3.9ppmの吸収(SiOCH₂CH₃のCH₂)を使用した。メチルエステル基は3.5ppmの吸収(-C(O)OCH₃)、エチルエステル基は3.9ppmの吸収(-C(O)OCH₂CH₃のCH₂)を使用した。オキセタニル基は4.2-4.6ppmの吸収(4員環O原子の隣のCH₂)を使用した。

ランダム性は、全単量体中の「特定の単量体(2)」の割合(R_m)に対する重合体中の「特定の単量体(2)」由来の構造単位の割合(R_p)の比(r)を指標とした。

$$r = R_p / R_m$$

r=1に近いほどランダム性がよい。

r<1またはr>1で、rが1より外れるほどランダム性が悪い。

【0056】

実施例1

100mlのガラス製耐圧ビンに水分6ppmの脱水されたトルエン 30.7g、シクロヘキサン 30.7g、5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 79g(7.0ミリモル、)、ビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 8.75g(93ミリモル)を仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、ガス状のエチレンを30ml仕込んだ。

溶媒、単量体を含む耐圧ビンで75℃に加温して、2-エチルヘキサン酸パラジウム(Pd原子として0.00133ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレート0.00133ミリモル、トリエチルアルミニウム0.00667ミリモルの順に添加して重合を開始した。

重合開始後、15分後に重合系から重合体溶液一部をサンプリングしてその固形分から単量体の重合体への転化率と重合体中の5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合を270MHzの¹H-NMRから求めた。転化率は19%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は11モル%で、ランダム性の指標rは1.6であった。

重合反応を75℃で3時間行ったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、ジメチルアミノエタノール1mlを添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は96%であった。

重合体溶液から乳酸水を含むイソプロパノールで触媒残さを抽出除去する操作を2度行い、2リットルのイソプロパノールに重合体溶液を入れ、重合体を凝固した。凝固した後、80℃で17時間、減圧下で乾燥し重合体Aを得た。

重合体A中の5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合を270MHzの¹H-NMRから求めた。5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6.7モル%であった。分子量は数平均分子量(M_n)74,000、重量平均分子量(M_w)が185,000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。

【0057】

実施例2

実施例1にてトリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレート0.0013

3ミリモルの代わりにトリシクロヘキシルホスフォニウム-2-エチルヘキサノエートを0.00133ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.00133ミリモルを用いる以外、実施例1と同様に行った。

重合開始後、12分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は12モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、重合体への転化率は97%であった。

このようにして得られた重合体Bの数平均分子量(M_n)は63,000、重量平均分子量(M_w)は167,000で、ガラス転移温度(T_g)は365℃であった。また、重合体B中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6.8モル%で、ランダム性の指標rは1.7であった。

【0058】

実施例3

実施例2にてビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 93ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 7ミリモルの代わりに、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 90ミリモル、5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 10ミリモルを用いて実施例1と同様に行った。

重合開始後、15分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は15モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は95%であった。

このようにして得られた重合体Cの数平均分子量(M_n)は72,000、重量平均分子量(M_w)は177,000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。また、重合体C中の5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9.7モル%で、ランダム性の指標rは1.5であった。

【0059】

実施例4

実施例3にて5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 10ミリモルを用いる代わりに9-メチル-9-メトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカー-4-エン 10ミリモルを用いた以外、実施例3と同様に行った。

重合開始後、20分後の転化率は19%であり、重合体中の9-メチル-9-メトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカー-4-エン由来の構造単位の割合は6モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は91%であった。

このようにして得られた重合体Dの数平均分子量(M_n)は62,000、重量平均分子量(M_w)は156,000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。また、重合体D中の9-メチル、9-メトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカー-4-エン由来の構造単位の割合は9.2モル%で、ランダム性の指標rは0.6であった。

【0060】

実施例5

実施例2にて単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンを80ミリモル、endo体が95%のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-エンを20ミリモル用いる以外、実施例2と同様に行った。重合体溶液中の残留単量体のガスクロマトグラムによる分析から、重合体中のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-エン由来の構造単位の割合は12モル%であった。3時間まで共重合体溶液は白濁せず、重合体への転化率は92%であった。

このようにして得られた重合体Eは数平均分子量(M_n)は64,000、重量平均分子量(M_w)は177,000で、ガラス転移温度(T_g)は365℃であった。

【0061】

比較例1

実施例1にてトリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレートの代わりにトリシクロヘキシルホスフィンを用いて実施例1と同様にして重合したが重合しなかった。

【0062】

比較例2

実施例2にてトリシクロヘキシルホスフォニウム-2-エチルヘキサノエートの代わりにトリシクロヘキシルホスフィンを用いて実施例2と同様にして重合した。

重合開始後、12分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は17モル%であった。1時間での重合系は白濁し始め、3時間では白濁し、重合体がゲル状に析出した。重合体への転化率は90%であった。

このようにして得られた重合体Fは、p-クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンには溶解した。重合体Eの数平均分子量(M_n)は53,000、重量平均分子量(M_w)は187,000で、ガラス転移温度(T_g)は365℃であった。また、共重合体F中の5-トリエトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6.8モル%で、ランダム性の指標rは2.4であった。

【0063】

参考例1

重合体A 10gを、メチルシクロヘキサン10mlとキシレン40mlの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100重量部に対して0.6重量部、架橋剤として、亜リン酸トリブチルを重合体100重量部に対して、1.4重量部を添加した。

この重合体溶液を孔径10μmのメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、ポリエステルフィルム上に25℃でキャストし、徐々に雰囲気温度を50℃まで上げ、混合溶媒を乾燥しフィルム化を行った。

フィルム中の残留溶媒が5~10重量%になった後、180℃のスチームに2時間曝してフィルムを架橋体とした。そのフィルムを25℃で30分間、塩化メチレン蒸気雰囲気下に曝し、残留溶媒を除去した。その後、80℃で30分間、真空乾燥して塩化メチレンを除去して、厚さ150μmの架橋されたフィルムA-1を作製した。得られたフィルムA-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

【0064】

参考例2

重合体Aの代わりに重合体Bを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、架橋された厚さ150μmのフィルムB-1を得た。得られたフィルムB-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

【0065】

参考例3

重合体Aの代わりに重合体Cを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、架橋された厚さ150μmのフィルムC-1を得た。得られたフィルムC-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

【0066】

参考例4

重合体Aの代わりに重合体Dを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、フィルム化を行い、架橋された厚さ150μmのフィルムD-1を得た。得られたフィルムD-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

【0067】

比較参考例1

重合体Aの代わりに重合体Eを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、フィルム化

を行い、厚さ $150\ \mu\text{m}$ のフィルム E-1 を得た。得られたフィルム E-1 の残留溶媒量は 0.3 重量% 以下であった。評価結果を表 1 に示す。なお、重合体 E 中には架橋に関与する加水分解性シリル基が存在しないため、得られたフィルム E-1 は架橋していないものと考えられる。

【0068】

比較参考例 2

重合体 A の代わりに重合体 F を用い、キャスト溶媒を p-クロロベンゼンに代える以外、実施例 1 と同様にして架橋された厚さ $150\ \mu\text{m}$ のフィルム F-1 を得た。得られたフィルム F-1 の残留溶媒量は 0.3 重量% 以下であった。評価結果を表 1 に示す。

【0069】

【表 1】

	フィルムの 番号	全光線透過 率 (%)	引っ張り強 度 (MPa)	伸び (%)	線膨張係数 (ppm /°C)
参考例 1	A-1	91	61	6.5	41
参考例 2	B-1	91	60	6.3	41
参考例 3	C-1	91	62	6.0	40
参考例 4	D-1	91	61	6.2	40
比較参考例 1	E-1	91	55	6.8	53
比較参考例 2	F-1	88	56	5.2	45

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明により得られる環状オレフィン系付加重合体は、光学材料をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料、包装材料にも使用することができる。

光学材料としては、例えば、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVD などの光学記録基板などや光学レンズ類、封止材などに用いられる。

電子・電気部品としては、例えば、液晶表示素子、液晶基板、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブ、などに用いられる。

医療用器材としては、例えば、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブなどに用いられる。

電気絶縁材料としては、例えば、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などの OA 機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いられる。

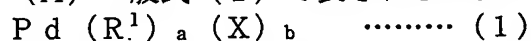
【書類名】要約書

【要約】

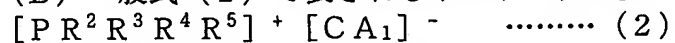
【課題】加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基から選ばれた少なくとも1種の極性置換基を有する環状オレフィン系化合物に由来する構造単位に関して、実質的に組成分布を有さない環状オレフィン系付加重合体を得る。

【解決手段】下記化合物 (A)、(B) および (C) を用いて環状オレフィン系単量体を重合し、環状オレフィン系付加重合体を得る。

(A) 一般式 (1) で表されるパラジウム化合物



(B) 一般式 (2) で表されるホスホニウム塩



(C) 有機アルミニウム化合物

【選択図】なし

特願 2003-296507

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R株式会社